

AROMATIC DICARBOXYLIC ACID DERIVATIVE AND PRODUCTION THEREOF

Publication number: JP63225338
Publication date: 1988-09-20
Inventor: TAMARU SHINJI; KUBO MOTONOBU
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
- **International:** C07C69/88; C07C67/08; C07C67/10; C07C67/30;
C07C69/92; C08F18/14; C08F18/20; C07C67/00;
C07C69/00; C08F18/00; (IPC1-7): C07C67/08;
C07C67/10; C07C69/88; C07C69/92
- **European:**
Application number: JP19860314653 19861223
Priority number(s): JP19860252439 19861022

Report a data error here

Abstract of JP63225338

NEW MATERIAL:An aromatic dicarboxylic acid derivative shown by formula I (Y is H or 6-14C perfluoroalkenyl). **EXAMPLE:**5-(Perfluorononyloxy)isophthalic acid diallyl ester. **USE:**A raw material for cured resins having water resistance and heat resistance useful in producing fiber reinforced plastics, an improver for alkyd resin or an intermediate thereof. **PREPARATION:**For example, hydroxyisophthalic acid is esterified with allyl alcohol in a solvent such as toluene in the presence of a catalyst such as sulfuric acid to give a hydroxy aromatic dicarboxylic acid derivative (when Y is H in the formula I) shown by formula II, a novel compound, which is reacted with a perfluoroalkene shown by the formula XF (X is Y except H) such as hexafluoropropene trimer in a solvent such as dimethylformamide in the presence of a base such as triethylamine at 0-40 deg.C to give a compound shown by formula I wherein Y is X.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-225338

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月20日

C 07 C 69/88
67/08
67/10
69/92

6917-4H

6917-4H

審査請求 有

発明の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 芳香族ジカルボン酸誘導体及びその製法

⑯ 特 願 昭61-314653

⑰ 出 願 昭61(1986)12月23日

優先権主張 ⑱ 昭61(1986)10月22日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭61-252439

㉑ 発 明 者 田 丸 真 司 大阪府吹田市千里山西3丁目31番10号

㉒ 発 明 者 久 保 元 伸 大阪府豊中市熊野町4丁目13番1号

㉓ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉔ 代 理 人 弁理士 田 村 巖

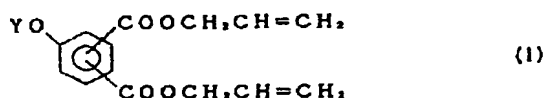
明 細 書

1. 発明の名称

芳香族ジカルボン酸誘導体及びその製法

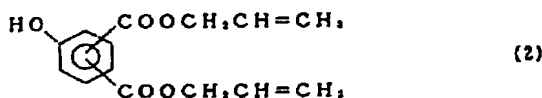
2. 特許請求の範囲

(1) 式

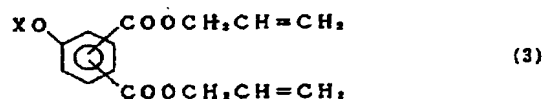


(Yは水素原子又は炭素数6～14のパーフルオロアルケニル基を示す)で表わされる芳香族ジカルボン酸誘導体。

(2) 式

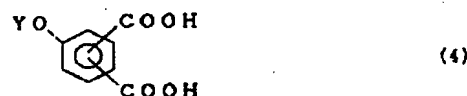


で表されるヒドロキシ芳香族ジカルボン酸誘導体とXF(Xは炭素数6～14のパーフルオロアルケニル基を示す)で表わされるパーフルオロアルケンを反応させることを特徴とする式

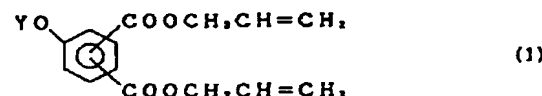


(Xは上記に同じ)で表わされる芳香族ジカルボン酸誘導体の製法。

(3) 式



(Yは水素原子又は炭素数6～14のパーフルオロアルケニル基を示す)で表わされる芳香族ジカルボン酸とアリルアルコールを反応させることを特徴とする式



(Yは上記に同じ)で表わされる芳香族ジカルボン酸誘導体の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な芳香族ジカルボン酸誘導体及びその製法に関する。本発明の芳香族ジカルボン酸誘導体は耐水性と耐熱性を有する新規な硬化性樹脂の原料、アルキッド樹脂などの改質剤、またはこれらの中間体として有用である。

(従来の技術)

ヘキサフルオロプロペンオリゴマーを4-ヒドロキシフタル酸又は5-ヒドロキシイソフタル酸と反応させ、それぞれ対応するパーフルオロアルケニルオキシ(イソ)フタル酸を製造することは公知である(特開昭58-140951及び特開昭60-51146)。また4-パーフルオロアルケニルオキシフタル酸のジアルキルエステルも公知である(特開昭61-24547)。しかし、これら公知の化合物はいずれも単独で又は二重結合を有する他の化合物と重合可能な二重結合を分子内に有していない。

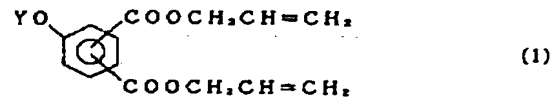
(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は単独で又は二重結合を有する他

の化合物と重合可能な二重結合を分子内に有している新規な芳香族ジカルボン酸誘導体及びその製法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

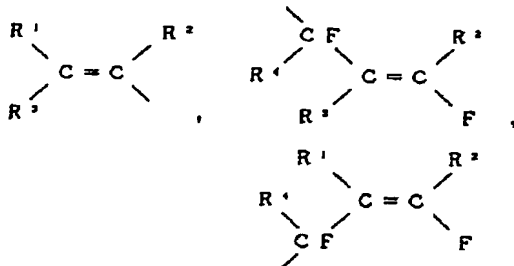
本発明は式



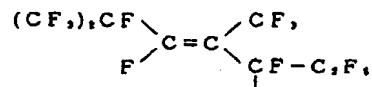
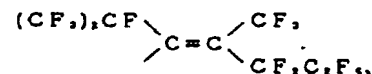
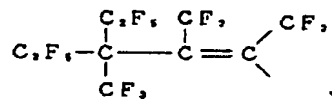
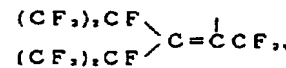
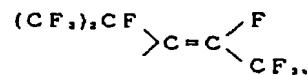
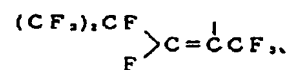
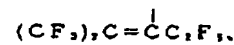
(Yは水素原子又は炭素数6~14のパーフルオロアルケニル基を示す)で表わされる芳香族ジカルボン酸誘導体及びその製法に係る。

本発明の芳香族ジカルボン酸誘導体はその2個の2-プロペニルオキシカルボニル基のうち一方が他方に対してオルソ位、メタ位、パラ位に結合する全ての異性体を包含する。

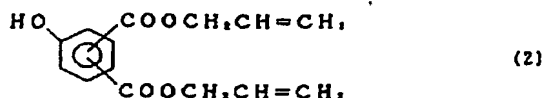
Yで表わされるもののうち炭素数6~14のパーフルオロアルケニル基としては例えば式



(R¹、R²及びR³はそれぞれ炭素数1~6のパーフルオロアルキル基またはいずれかの一つがF原子、その他は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基を示し、R⁴は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基を示す。)で表わされる基を示すことができ、特に好適なものとしてはヘキサフルオロプロペンの2量体又は3量体、テトラフルオロエチレンの4~7量体からフッ素原子1個が脱離して形成される基を挙げることができ、構造式で例示すると下記のとおりである。



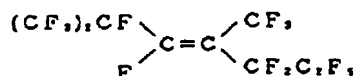
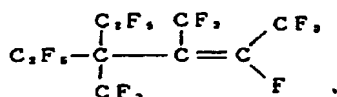
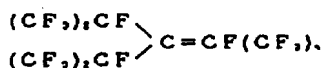
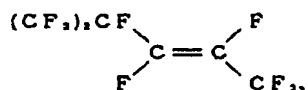
本発明の芳香族ジカルボン酸誘導体を製造するには例えば式



で示されるとドロキシ芳香族ジカルボン酸誘導体とX F (Xは炭素数6~14のパーフルオロアルキル基を示す)で表わされるパーフルオロアルケンを反応させる。

上記化合物(2)は新化合物であり、これを製造するには例えばヒドロキシフタル酸をアリルアルコールで触媒の存在下にエステル化する。反応は通常ヒドロキシフタル酸1モルに対して、アリルアルコール約2~40モル使用して行うのが好ましい。触媒には、硫酸、パラトルエンスルホン酸、三フッ化ホウ素エチルエーテラートなどが例示される。反応温度は好ましくは約50~200℃、反応時間は適宜定めればよく一般に約30分~20時間程度が好ましく、反応圧力は特に制限はない。この反応は溶液中で行うのが好ましい。溶媒には、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジアリルエーテ

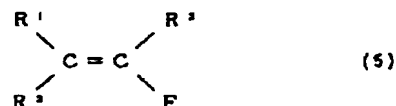
示すると、下記のとおりである。



反応は塩基の存在下、溶液中で行うのが好ましい。塩基としては例えばトリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン等のアミン類、アルカリ金属またはその水酸化物等を、溶媒としてはアセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジ

ルなど水と共沸し、実質的には水と混合して溶液を形成しないものが好ましい。生成した化合物(2)は公知の方法、例えば蒸餾、抽出、蒸留、クロマトグラフィー等で精製可能であるが、精製を行わずに、次工程でX Fで表わされるパーフルオロアルケンと反応させることもできる。

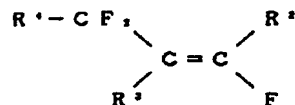
式X Fで表わされるパーフルオロアルケンとしては例えば式



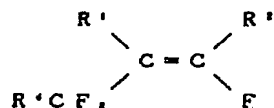
(R¹, R²及びR³はそれぞれ炭素数1~6のパーフルオロアルキル基またはいずれかの一つがF原子、その他は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基を示す)で表わされる化合物を示すことができ、特に好適なものとしてはヘキサフルオロプロペンの2量体及び3量体、テトラフルオロエチレンの4~7量体を挙げることができ、構造式で例

メチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒が好適に使用できる。化合物(2)とパーフルオロアルケンの割合は通常前者1モルに対して後者を約1~10モル用いるのが好ましい。反応温度は適宜選択できるが約0~40℃、特に約0~20℃の範囲が好ましい。塩基は化合物(2)1モルに対して約2~20モルの範囲で用いるのが好適である。目的物である化合物(3)は通常、固体が液体に溶解した有機化合物混合系の分離について用いられる公知の方法で分離、回収できるが、例えば大過剰の希塩酸中に反応生成物を加え生成した沈殿を回収し、これを減圧下で蒸留することにより回収することができる。

(5)式のX Fで示される化合物の中には

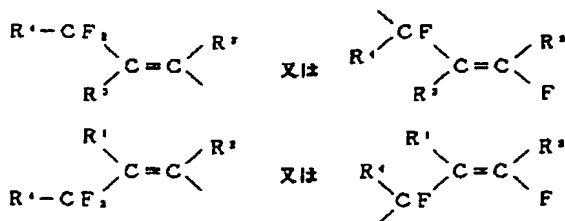


及び



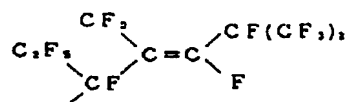
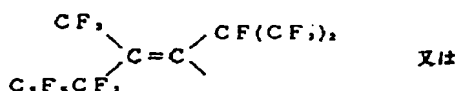
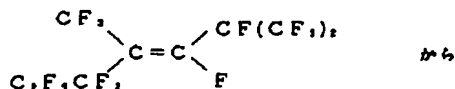
で示される化合物が含まれる。

これらからは、それぞれ



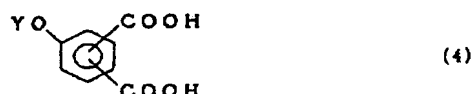
が生成する。

より具体的には例えば



が生成する。

また本発明の芳香族ジカルボン酸誘導体は例えば式



(Yは水素原子又は炭素数8~14のパーフルオロアルケニル基を示す)で表わされる芳香族ジカルボン酸とアリルアルコールを反応させることによっても得られる。化合物(4)は公知の化合物である。反応は溶媒中で行うのが好ましい。溶媒とし

ては水と共沸し、実質的には水と混合しないものが好ましく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ジアルキルエーテルなどを挙げることができる。化合物(4)とアリルアルコールの割合は通常前者1モルに対して後者を約2~10モル用いるのが好ましい。反応温度は適宜選択できるが約50~200℃、特に約70~180℃の範囲が好ましい。目的物である化合物(1)は通常、固体が液体に溶解した有機化合物混合系の分離について用いられる公知の方法で分離、回収でき、例えば蒸餾、蒸留、ガスクロマトグラフィー等により回収することができる。

本発明の化合物は過酸化物、例えば過酸化ベンゾイルの存在で熱重合することができ、二重結合を有する重合体(プレポリマー)を生成する。プレポリマーは、熱硬化性樹脂および光、電子線などの活性エネルギー線硬化性樹脂であつて、硬化体は耐水性が優れている。また本発明の化合物は他

の重合性化合物、例えばフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリルと共重合して、耐水性が付与された硬化体となるプレポリマーを生成する。更に本発明の化合物をフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリルなどのプレポリマーに混合、硬化させ耐水性の付与された硬化体を得ることも可能である。

更に本発明の化合物は炭素-炭素二重結合を分子中に少なくとも1個有する、プレポリマーの分子量には達しない程度の分子量を有する化合物と混合されて、硬化性組成物を提供することもできる。このような化合物には、次のものがあるがこれに限られないことはいふまでもない。

(i) 不飽和多塩基性カルボン酸または不飽和多価アルコールエステル

多塩基性カルボン酸と多価アルコールとの縮合体であつて、少なくともいずれかが不飽和多塩基性カルボン酸または不飽和多価アルコールである

ものである。

多塩基性カルボン酸には、不飽和多塩基性カルボン酸および飽和多塩基性カルボン酸があり、前者には、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等が例示され、後者には、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が例示される。詳細については、高分子学会編「高分子データ・ハンドブック基礎編第258～275頁(ジカルボン酸)」(昭和61年1月30日、株式会社培風館発行)に記載されている。

多価アルコールには、飽和多価アルコール及び不飽和多価アルコールがあり、前者には、エチレングリコール、プロピレングリコール等炭素数2～8のアルカンジオール等が例示され、後者には、ブテンジオール、3,4-ジヒドロキシ-1,5-ヘキサジエン、ペンタエリスリトールジアリルエーテル等が例示される。詳細については、前掲「高

塩基性カルボン酸と飽和多価アルコールとの縮合体である。

(iii) 多価エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸の付加体

多価エポキシ化合物への不飽和モノカルボン酸の付加体である。

多価エポキシ化合物には、多エポキシ炭化水素、多エポキシハロゲン炭化水素、多エポキシアルコール、多エポキシアルデヒド、多エポキシカルボン酸等があり、飽和化合物も不飽和化合物も含まれ、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する限り、これらの重合体、いわゆるエポキシ樹脂も包含される。多価エポキシ化合物を例示すると、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサジエポキシサイド、エポキシ化大豆油等が例示される。不飽和モノカルボン酸については、(ii)で述べた化合物を例示することがで

きデータ・ハンドブック基礎編第283～322頁(ジオール及び多価アルコール)」に記載されている。

一般的には、不飽和多塩基性カルボン酸またはこれ及び飽和多塩基性カルボン酸と飽和多価アルコールとの縮合体である。

(ii) 不飽和モノカルボン酸エステル

不飽和モノカルボン酸及び多塩基性カルボン酸と多価アルコールとの縮合体である。

不飽和モノカルボン酸には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸等が例示され、マレイン酸モノアルキル(アルキルの炭素数1～8)、フマル酸モノアルキル(アルキルの炭素数1～8)、イタコン酸モノアルキル(アルキルの炭素数1～8)等の不飽和ジカルボン酸のハーフエステルも包含される。

多塩基性カルボン酸および多価アルコールについては、(i)ですでに述べたとおりである。

一般的には、不飽和モノカルボン酸及び飽和多

塩基性カルボン酸と飽和多価アルコールとの縮合体である。

(iv) ポリエーテルポリオール不飽和モノカルボン酸エステル

多価アルコールへのアルキレンオキシサイドの付加体(ポリエーテルポリオール)と不飽和モノカルボン酸とのエステルである。

アルキレンオキシサイドにはエチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド等の炭素数2～8のもの及び一部の酸素原子がハロゲン原子、例えば塩素原子で置換されたものがある。

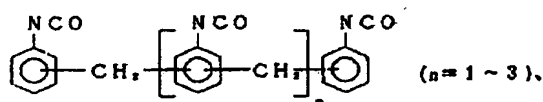
多価アルコール及び不飽和モノカルボン酸については、(i)及び(ii)ですでに述べたとおりである。

(v) 不飽和ウレタン

遊離のイソシアネート基を有する可溶可融性の化合物(線状または分枝状構造を形成して、網目状構造を形成していない)への多価アルコールの不飽和モノカルボン酸部分エステル付加体である。

ここで遊離のイソシアネート基を有するものとして、多価イソシアネートならびに多価アルコール及び／又はポリエーテルポリオールへの多価イソシアネートの付加体を挙げることができる。

多価イソシアネートには、トリレンジイソシアネート、ジメチレンベンゼンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート、ジメチレンクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、



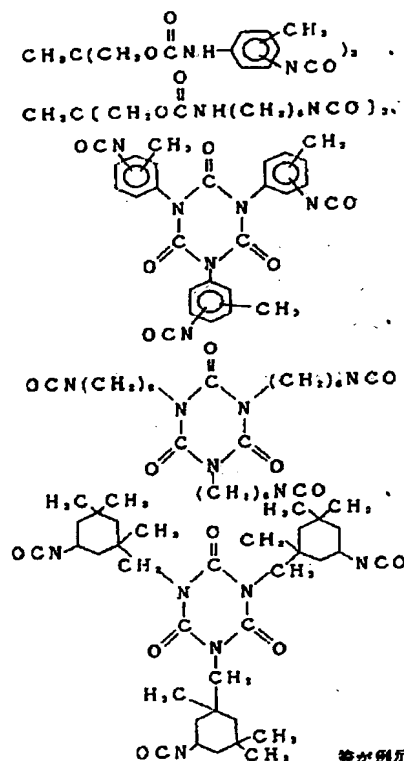
多価アルコールについては(i)、ポリエーテルポリオールについては(iv)で述べたとおりである。多価アルコールの不飽和モノカルボン酸部分エステルとしては2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

これら(i)~(v)の化合物は単独で又は2種以上混合して用いることもできる。

上記硬化性組成物において本発明化合物の配合割合は約1~99% (重量%、以下同様)とするのが好ましく、約20~80%の範囲が特に好ましい。

本発明では上記の硬化性組成物の硬化に際して、必要に応じ反応性希釈剤としてエチレン性不飽和化合物を使用することができる。エチレン性不飽和化合物としては反応性希釈剤として公知の各種の化合物を使用できる。

従つて、本発明の化合物の用途は、これらのプ



レポリマーの原料であり、硬化体の原料である。具体的には、ホモポリマーおよび共ポリマーは繊維強化プラスチック、ガラスクロスプリプレグ等の製造に用いられる。

(実施例)

以下に実施例を挙げて詳しく説明する。

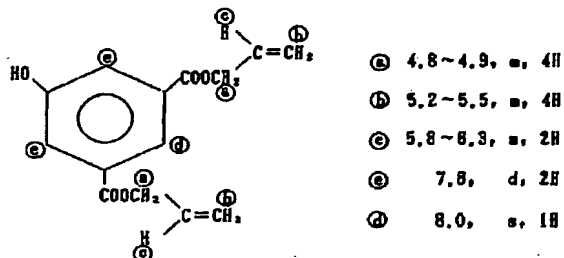
実施例1

5-ヒドロキシイソフタル酸0.2モルを攪拌機、冷却管、温度計を備えた反応容器に入れ、アリルアルコール0.6モル、トルエン300ml、硫酸1.3g、p-メトキシフェノール0.2gを加えて加熱下に還流させた。留出してくる水分は冷却管で凝縮後、トルエンと分離しトルエンは連続的に反応容器へ返送した。8時間後に加熱を停止し、放冷した。この時点で留出した水分の合計は7mlであつた。反応液を飽和食塩水を用いて水層が酸性を示さなくなるまで洗浄した後、トルエンを減圧下に留出した。この濃縮液を減圧下に蒸留して5-ヒドロ

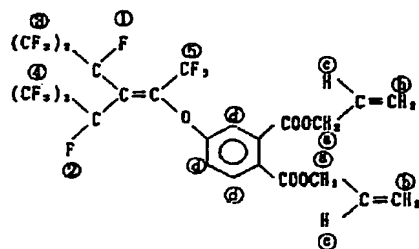
キシイソフタル酸ジアリルエステル27g(収率52%)を得た。

b.p. 202~205℃ / 5 mmHg

¹H-NMR (TMS基準, アセトン-d₆中, δ ppm)



かくして得られた5-ヒドロキシイソフタル酸ジアリルエステル26gをジノタルホルムアミド90mlに溶解し、トリエチルアミン31gを加え攪拌しながら室温下にヘキサフルオロプロペン3量体45gを10分間で滴下し、攪拌を続けた。2時間後、反応液を多量の希塩酸中に投入し沈殿した油状物を分離、水洗して減圧下に蒸留し5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ジアリルエスタ



¹H-NMR (TMS基準, CDCl₃中, δ ppm) ¹⁹F-NMR (外部標準CF₃COOH, CDCl₃中, δ ppm)

① 4.7~4.8, m, 4H	① +88.7, 1F
② 5.2~5.5, m, 4H	② +90.2, 1F
③ 5.7~6.2, m, 2H	③ -6.7, 6F
④ 7.0~7.7, m, 3H	④ -7.8, 6F
	⑤ -23.1, 3F

実施例3

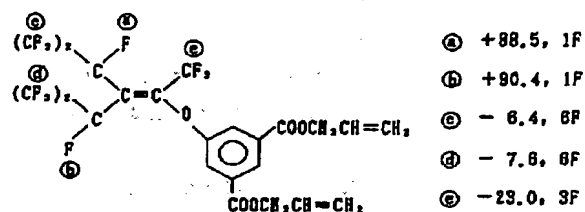
実施例1におけるヘキサフルオロプロペン3量体の代りに2量体30gを用い、5-ヒドロキシイソフタル酸ジアリルエステルとの反応温度を0~4℃とする以外は実施例1と同様にして5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジア

リル41g(収率59%)を得た。

b.p. 150~152℃ / 4 mmHg

¹⁹F-NMR (外部標準CF₃COOH, CDCl₃中)

高磁場側を正とする値で化学シフト(δ ppm)を表示



実施例2

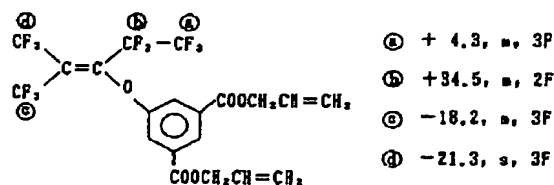
実施例1における5-ヒドロキシイソフタル酸の代りに4-ヒドロキシフタル酸を用いた以外は実施例1と同様にして4-(パーフルオロネニルオキシ)フタル酸ジアリルエステルを得た。

b.p. 160~162℃ / 7 mmHg

リルエステル39gを得た。

b.p. 128~131℃ / 5 mmHg

¹⁹F-NMR (外部標準CF₃COOH, CDCl₃中, δ ppm)



実施例4

実施例2におけるヘキサフルオロプロペン3量体の代りにテトラフルオロエチレン5量体50gを用いる以外は実施例2と同様にして4-(パーフルオロデセニルオキシ)フタル酸ジアリルエステルを得た。

b.p. 165~167℃ / 6 mmHg

(以上)

出願人 ダイキン工業株式会社
代理人 弁理士 田村 盛

手続補正書(自発)

昭和62年2月18日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第314653号

2. 発明の名称

芳香族ジカルボン酸誘導体及びその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(285) ダイキン工業株式会社

4. 代理人

〒530 大阪市北区曽根崎1丁目2番8号

マルビル 電話 06(885) 0170

(8153) 弁理士 田村 巖

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書中「発明の詳細な説明」の項

7. 補正の内容

別紙添付の通り

補正の内容

A. 明細書の記載を下記のように訂正します。

(1) 第26頁第4～7行

③ +4.3, m, 3F

③ +4.3, 3F

④ +34.5, m, 2F

④ +34.5, 2F

⑤ -18.2, m, 3F

⑤ -18.2, 3F

⑥ -21.3, m, 3F

⑥ -21.3, 3F

を ④ -21.3, 3F に。

(以 上)



上)